



プロトン挿入に伴う遷移金属酸化物の電子状態変化

川合 航右, 大久保 将史
早稲田大学

キーワード：水系二次電池, プロトン, 酸化物, 負極

1. 背景と研究目的

可燃性有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池と比較して、不燃性の水を溶媒として用いた水系二次電池は発火・爆発リスクが小さいため、定置用蓄電システムを中心とした用途拡大が期待されている。プロトン (H^+) はイオン半径が最も小さいため、電荷キャリアとして用いた場合、電極活物質の格子内部に最も高密度に貯蔵され、高容量を発揮することが期待される。本研究では、 $Mo_3Nb_2O_{14}$ の H^+ 挿入・脱離に伴う電荷補償機構を明らかにするため、硬 X 線吸収分光測定を行った。

2. 実験内容

固相法により $Mo_3Nb_2O_{14}$ を合成した¹。硫酸水溶液における $Mo_3Nb_2O_{14}$ 電極の電位が -0.5 V (vs Ag/AgCl) に達するまで還元電流を印加し、充電状態の試料 ($H_5Mo_3Nb_2O_{14}$) を得た。また、一度 H^+ を挿入した後、電極電位が 1.1 V (vs Ag/AgCl) に達するまで酸化電流を印加することで、放電状態の試料 ($H_8Mo_3Nb_2O_{14}$) を得た。得られた試料と窒化ホウ素を混合し、 $\phi 5$ mm のペレットに成型した。得られたペレットをポリイミドテープに封入し、透過法により Mo K 端および Nb K 端領域の硬 X 線吸収スペクトルを測定した。また、あいち SR の常備されている参照試料 (MoO_3 , MoO_2 , Nb_2O_5 , NbO_2) について、同様の測定を行った。XAFS スペクトル解析ソフトウェア Athena² を用いて、得られたデータのバックグラウンド処理および規格化を行った。

3. 結果および考察

Fig.1a に Mo K 端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。充放電前の試料の吸収端エネルギーは MoO_3 と一致したことから、充放電前の試料に含まれる Mo の価数は +6 であることが確認された。 H^+ 挿入に伴い、Mo K 端 XANES スペクトルは低エネルギー側へシフトした。また、 H^+ 脱離に伴い高エネルギー側へシフトし、充放電前の XANES スペクトルと一致した。したがって、電気化学的な H^+ 挿入・脱離に伴い、 $Mo_3Nb_2O_{14}$ の Mo は可逆的な還元・酸化反応を示すことが示唆された。

Fig.1b に Nb K 端の XANES スペクトルを示す。充放電前の試料の吸収端エネルギーは Nb_2O_5 と概ね一致したことから、充放電前の試料に含まれる Nb の価数は +5 であることが確認された。Mo K 端と同様、Nb K 端 XANES スペクトルは H^+ 挿入に伴い低エネルギー側へ、 H^+ 脱離に伴い高エネルギー側へ可逆的にシフトした。

以上より、 $Mo_3Nb_2O_{14}$ の H^+ 挿入・脱離に伴う電荷補償は、Mo および Nb の酸化還元反応により行われることが示唆された。

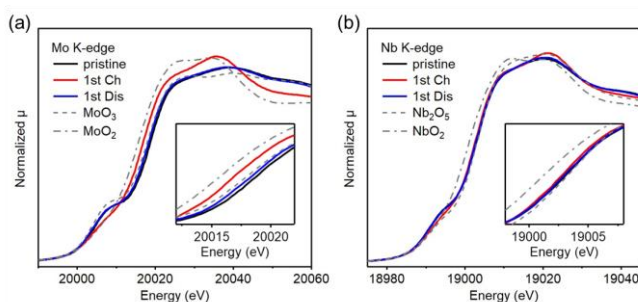


Fig.1 (a) Mo K-edge and (b) Nb K-edge XANES spectra of $Mo_3Nb_2O_{14}$ electrodes and reference samples.

4. 参考文献

1. P. Masthanaiah Ette, *et al.*, *J. Powe Sources* 436, 226850 (2019).
2. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* 12, 537–541 (2005).